

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349673
(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.CI. H01G 4/12
C04B 35/64

(21)Application number : 05-141613 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

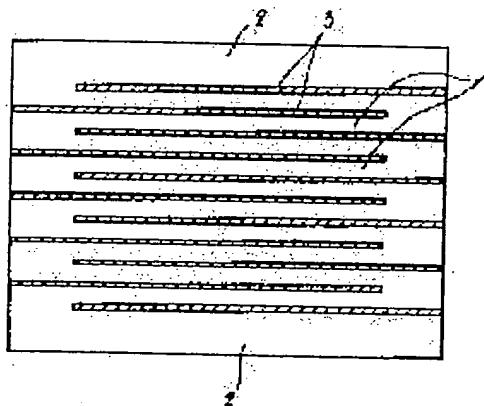
(22)Date of filing : 14.06.1993 (72)Inventor : SUZUKI TOSHIYUKI
NISHIMURA TSUTOMU
NAGAI ATSUE
KAMATA TAKEKI

(54) MANUFACTURE OF MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably manufacture a lot of multilayered ceramic capacitors, without atmosphere control at the time of baking, by removing binder from a multilayered capacitor having base metal inner electrode layers in inert gas containing water vapor and hydrogen, and then sintering it in an atmosphere containing no gas which reduces the base metal inner electrode layers.

CONSTITUTION: Ni paste is used as the base metal paste for inner electrodes 3. An electrode pattern is formed by screen-printing a desired pattern on a green sheet. Green sheets wherein electrode patterns have been formed are so stacked that the inner electrode patterns face each other, thermocompression-bonded, and cut out. Thereby an unsintered laminate is prepared, and subjected to debinder at a temperature of 400-700° C, in inert gas containing water vapor of 10-70vol.% and hydrogen of 0.1-5vol.%. After that, dielectric ceramic layers 1, 2 and Ni inner electrode layers 3 are sintered in an atmosphere containing no gas which reduces the Ni inner electrode layers 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-349673

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 G 4/12
C 04 B 35/64

識別記号

3 6 4
3 0 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

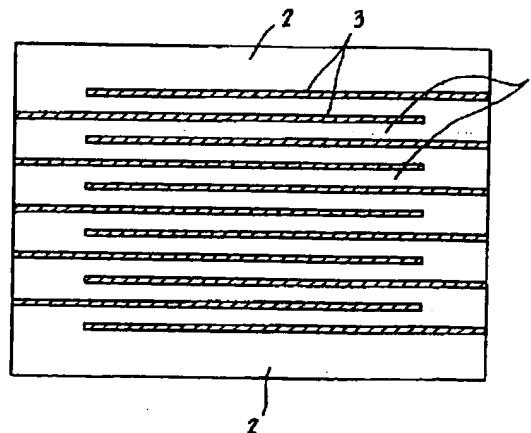
(21)出願番号	特願平5-141613	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)6月14日	(72)発明者	鈴木 俊之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	西村 勉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	長井 淳夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森本 義弘
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサを、焼成時の雰囲気コントロールなく大量に安定して製造する方法を提供するものである。

【構成】卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、有機成分を除去する脱バインダ工程を、積層セラミックコンデンサ未焼結体中の誘電体セラミック層および卑金属内部電極層が焼結しない温度と卑金属内部電極層が酸化しない雰囲気で行い、その後卑金属内部電極層を還元するガスを含まない雰囲気中で誘電体セラミック層と卑金属内部電極層を焼結させる工程を有する。



1 有効誘電体層

2 無効誘電体層

3 内部電極層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 卑金属内部電極層を有する積層セラミックコンデンサを、水蒸気10から70vol%、水素0.1から5vol%を含む不活性ガス中、400から700℃の温度で脱バインダし、その後卑金属内部電極層を還元するガスを含まない雰囲気中で誘電体セラミック層と卑金属内部電極層を焼結させる工程を有することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項2】 卑金属内部電極層の出発原料が、少なくともNi金属粉と有機ビヒクルとを混練してなるNiペーストであることを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサは、電極と誘電体が層状に構成されているもので、セラミック作製技術によって一体化、固体化されるため、高周波用途にも優れた性能を示す。また、チップ型はリード線がないため部品実装の際直付けが可能で、電子機器の小型軽量化への要求にもマッチし、今後増え発展が期待されている。

【0003】 積層セラミックコンデンサに対する今後の要求は、大容量化、小型化、低価格化である。積層セラミックコンデンサの容量は一般的に次の式で表せる。

$$C = E_0 E_s \times s / d \times n$$

ただし E_0 : 真空の誘導率

E_s : 誘電体材料の比誘電率

n : 積層数

s : 1層当たりの有効電極面積

d : 誘電体の厚さ

大容量化に向けては、上式よりも明らかなように、誘電体材料の高誘電率化、電極面積を大きくするための高積層化、誘電体層の薄層化などが有効な手段である。そしてそのための取り組みが各方面でなされている。

【0004】 次に、低成本化であるが、これが最も大きな要求である。なぜならば、大容量化および小型化は、低成本化と相反する要求ではなく同時に取り組むべき課題であるからである。

【0005】 従来の積層セラミックコンデンサのほとんどは、内部電極に貴金属のPdが用いられている。そのため、生産コストに占める内部電極材料コストの比率が7割以上とも言われている。特に静電容量の大きなものでは内部電極層数が多くなるため、さらにコスト高となる。そのため積層セラミックコンデンサは容量効率が高く、誘電的特性に優れ、かつ高信頼性にもかかわらず、価格面がその進展に大きな障害となっていた。そして、これらのコストダウンを目指して各方面で種々の検討が

なされている。その取り組みは、省貴金属化と脱貴金属化に大別できる。省貴金属化に対しては、貴金属のうちで比較的コストの低いAgに着目し、Ag-Pdを内部電極材料とする方法が検討されている（たとえば、特開昭49-19399号公報）。

【0006】 一方、Agでもコストが高いとし、脱貴金属化、すなわち卑金属化を指向する方向もある。つまり内部電極材料にNiを用いるというものである。Niなどの卑金属を内部電極として使用する場合、焼成はNiが酸化されない非酸化性雰囲気で行われなければならず、誘電体材料にも当然耐還元性が要求される（たとえば、特開昭55-37568号公報、特開昭61-256968号公報、特開昭60-109104号公報など）。

【0007】 次にNiを内部電極とする積層セラミックコンデンサは、一般に、表面に内部電極が塗布された誘電体グリーンシートを複数枚積層した未焼結積層体をまず作製し、それを切断工程により個片に分ける。その個片一つ一つが積層セラミックコンデンサとなる。次にこの積層セラミックコンデンサの未焼結体中に含まれる有機成分の除去を大気中400℃程度までの温度で行う。そのため卑金属内部電極層のNiの約半分が酸化される。これが脱バインダ工程である。その後、窒素とグリーンガス（窒素と水素の混合ガス）で雰囲気中の酸素濃度をNiとNiOの平衡酸素分圧以下に制御した焼成工程により、内部電極と誘電体層が焼結一体化される。その後外部電極の形成、Niメッキ、半田メッキがなされる。

【0008】 ここで焼成工程は、誘電体材料組成に影響されるものの、一般に1250℃以上の温度で行われる。1250℃でのNiとNiOの平衡酸素分圧は約 1×10^{-7} 気圧程度である。しかしながら、NiとNiOの平衡酸素分圧は温度と共に変化するものであり、焼成工程における昇降温過程においては極めて低い値となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記のような方法では大きな問題がある。まず第1は電気炉内の雰囲気を、炉内の位置によるばらつきなく所望の酸素濃度にコントロールすることが困難なことである。通常積層セラミックコンデンサはジルコニア製の鞘に乘せて焼成されているが、焼成量を増やすためにその鞘が何段にも積み重ねて行われる。そしてその鞘と鞘との間隔が狭ければ狭いほど炉内に入る鞘の枚数が多くなり、それだけ大量の積層セラミックコンデンサを一度の焼成で製造することができる。しかし窒素とグリーンガスによって雰囲気コントロールを行って焼成する場合、鞘と鞘の間に均一なガスをまんべんなくきわらせるることは困難である。そのため試料の炉内での位置によって酸素濃度が異なることとなり、特性においても大きなばらつきを生じる結果となる。そして、この特性のばらつきは、

誘電体材料よりは内部電極層の形成状態に起因する場合が多い。すなわち誘電体材料の特性が雰囲気のばらつきによって大きく変化するのではなく、内部電極層が拡散等の原因により途切れ途切れになったり、あるいは消失してしまい、電極の有効面積が減少したために設計どうりの容量が出ないなどの問題を生ずるのである。ではなぜ上記のような問題が発生するのかであるが、これには脱バインダ工程の段階で、有機成分の除去と同時に内部電極の酸化が起こるためである。そのため、焼成工程においては、内部電極層を還元しながら誘電体セラミック層と内部電極層を焼結させている。そのためにグリーンガスで電気炉内の雰囲気をコントロールする必要が生じるのである。しかしながら、この場合、どうしてもガスが均一に炉内に分布せず、位置によって内部電極層の還元の程度が異なることとなる。そして、充分に内部電極層が還元された部分のものについては問題がないものの、還元不十分のものについては特性が得られないことになる。一方、電気炉内で最も還元されにくい部分も還元されるほど還元ガス（たとえば水素ガス）の濃度を高めた場合、最も還元され易い位置の試料に問題が生じる。それは誘電体材料が半導体化てしまい、絶縁抵抗が極端に低くなり、コンデンサとしての役目を果たさなくなるというものである。これほど電気炉内に還元ガスを均一に分布させることは困難なのである。現在の大気中で行う脱バインダでは、内部電極層が酸化されない程度にバインダを充分に除去することはできない。カーボンを充分に除去するため温度を上げると内部電極層の酸化が多くなり、50%以上電極が酸化されると膨張によりデラミネーションなどの構造欠陥が発生したり、特性が得られなくなる。酸化を防ぐために温度を下げる、未焼結積層体中の残存カーボン量が多くなる。これは製品としての信頼性が低くなるという重大な問題を引き起こす。

【0010】本発明は上記の問題に留意し、卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造において、焼成時の雰囲気コントロールなく、大量に、かつ、安定して製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、卑金属内部電極層を有する積層セラミックコンデンサを、水蒸気10から70v o 1%、水素0.1から5v o 1%を含む不活性ガス中、400から700℃の温度で脱バインダし、その後卑金属内部電極層を還元するガスを含まない雰囲気中で誘電体セラミック層と卑金属内部電極層を焼結させる工程を有することを特徴とするものである。ここで卑金属内部電極層の出発原料は、少なくともNi金属粉と有機ビヒクルとを混練してなるNiペーストであることを特徴とするものである。

【0012】

【作用】本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、大気中で行う脱バインダに対して不活性ガス中で行うので、脱バインダ工程で卑金属内部電極層が酸化されない。したがって大気中よりも温度を高くしてバインダの熱分解の効果を促進することができる。また水蒸気によつても促進される。しかし600℃以上の高温では水蒸気の酸素によつても卑金属内部電極層が酸化されるが、還元ガスにより酸化を防ぐことができる。この脱バインダ方法により卑金属内部電極層が酸化されずに有機成分を十分に除去することができる。その後の焼結工程においては、雰囲気中の還元ガス（たとえば水素ガスなど）濃度をコントロールする必要がない。ここで、問題となるのは雰囲気中の酸素濃度である。しかしながら、1250℃でのNiとNiOの平衡酸素分圧程度の酸素を均一に含ませた雰囲気を実現することはさほど困難なことではない。たとえば、一般に用いられる配管の窒素ガス中の酸素濃度もほぼこの程度であるし、電気炉内を真空ポンプなどにより減圧することによつても容易に得られるものである。また卑金属内部電極層がメタライズ工程によって十分金属化されているために、焼結工程における雰囲気中の酸素は卑金属内部電極層の酸化に使用されるものの、一度に焼成する試料の数が増えればふえるほど電極酸化の度合は小さくなるため、電極消失により特性に大きな影響を及ぼすこともない。このことは従来例で示した製造方法とは逆に、量が増えれば増えるほど雰囲気中の酸素濃度は問題にならない程度のもので雰囲気コントロールの必要がないことを示すものである。

【0013】

【実施例】以下に本発明の一実施例について詳細に説明する。

（実施例1）まず未焼結積層セラミックコンデンサの作製方法について説明する。誘電体材料にはチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) 99.5重量%に添加物として二酸化マンガン (MnO_2) 0.5重量%を加えた組成を用いた。ここで $BaTiO_3$ は、試薬の炭酸バリウム ($BaCO_3$) と二酸化チタン (TiO_2) をボールミル中で湿式混合した後、吸引濾過、乾燥し、空气中1200℃で2時間仮焼し合成した。この後ボールミル中で湿式粉碎したものを乾燥して用いた。このようにして作製した $BaTiO_3$ の平均粒径はSEM観察により約0.8 μmであった。

【0014】次に MnO_2 は試薬の MnO_2 をボールミル中で湿式粉碎し平均粒径を約1 μmにしたものを使用した。このように作製した $BaTiO_3$ と MnO_2 を前記の組成になるように混合したものを無機成分とし、さらに、有機バインダとしてポリビニルブチラール樹脂、可塑剤としてDBP（ジブチルフタレート）、溶剤として、1.1.1.トリクロロエタン、酢酸nブチルを加え、ボールミルにて混合しスラリーを調製した。なお、スラリ化の条件は、無機成分100gに対して、ポリビニル

ブチラール樹脂10g、D B P 5g、1.1.1.トリクロロエタン100g、酢酸nブチル70gとした。このようにして調製したスラリーを真空脱泡の後ドクターブレード法によりフィルム状に造膜しグリーンシートを作製した。乾燥後のグリーンシートの厚みは約40μmとなるようにした。

【0015】次に内部電極用の卑金属ペーストとしては、市販のN iペースト（住友金属鉱山製）を用いた。次に上記N iペーストを用いてグリーンシート上に所望のパターンをスクリーン印刷（印刷乾燥後約7μm）した。このようにして得られた電極パターン形成済みグリーンシートを、内部電極パターンが対向するように1枚重ね合わせ（すなわち、有効層は10層）、熱圧着して一体化した。そしてさらに4mm×3mmの寸法に切断して未焼結積層体を準備した。この未焼結積層体の厚みは約1mmとなるように有効層の両側に各300μmの無効層を設けた。図1にその断面図を示す。図1において、1は誘電体層（無効層）、2は誘電体層（有効層）、3は内部電極層を示している。

【0016】次に、この未焼結積層体の脱バインダを行なう。脱バインダには管状炉（炉心管内径100mm、長さ1000mm）を使用し、600℃で4時間、1分間に0.9リットルの15vol%の水蒸気を含む窒素ガスと0.1リットルのグリーンガス（窒素ガスに10%の水素ガスを含有する混合ガス）を流しながら行った。その温度プロファイルを図2に示す。ここに示した温度プロファイルは一例である。なお、本実施例に示した条件での脱バインダ工程の後、内部電極層のN iがどの程度かを調べた。これは脱バインダ後の未焼結積層体の磁気特性をVSM装置（試料振動型磁力計）で測定し、磁化量より判断した。その結果、脱バインダ工程後のN i量は、脱バインダ工程前、すなわち試料切断後を100とした場合、約105に増加していた。ここでN i量が切断後に対して約5%増加したのは、N iペーストの段階で初期酸化していた部分まで還元されたためと考えられる。残存カーボン量は大気中400℃の脱バインダでは300～400ppmであったが、本実施例の脱バインダ方法では、残存カーボン量は200～300ppmであった。このようにして準備された試料を次に焼成した。

【0017】焼成には管状炉（炉心管内径100mm、長さ1000mm）を使用した。試料はジルコニアの鞘に乘せ炉心管の中央に位置するように設置した。鞘はまず1段で行なった。試料数は約100個、全面に広がるように配置した。なお敷粉にはジルコニアを使用した。試料を入れた後、炉心管内を窒素ガスで置換した。

【0018】焼結工程の温度プロファイルを図3に示した。なお、焼成時には電気炉内に1分間当たり2リットルの窒素ガスと10ccのグリーンガス（窒素ガスに10%の水素ガスを含有する混合ガス）を流した（グリーン

ガスはキープ終了まで）。本実施例に用いた窒素ガスは、液体窒素のタンクから配管により供給されているものであり、含まれる酸素濃度は、東レエンジニアリング（株）製酸素分析計（LC-700L）で測定したところ約1ppmであった。以上のようにして得られた焼結体の端面に、外部電極として市販の900℃窒素雰囲気焼成用Cuペーストを塗布し、メッシュ型の連続ベルト炉によって焼付け、特性測定用試料とした。

【0019】静電容量及び誘電正接は、周波数1キロヘルツ、入力信号レベル1Vrms.にて測定し、静電容量と内部電極の寸法形状より比誘電率を算出した。その後直流50Vを1分間印加し、その時の絶縁抵抗を測定した。なお、誘電体層の厚みは約25μm、内部電極層の厚みは3～4μmであった。このようにして測定した試料の特性は比誘電率が室温で約2000、誘電正接（tan δ）が約0.8%、絶縁抵抗が約1×10¹¹Ωであった。

【0020】以上の結果は、本発明の製造方法により積層セラミックコンデンサの作製が可能であることを示している。

（実施例2）次に本実施例においては試料を大量に炉内に投入したときの結果について詳しく説明する。未焼結積層体の準備方法、焼結工程での温度プロファイルやガス流量は実施例1と同様にして行なった。試料はジルコニアの鞘に乘せ7段積みにした。試料は各段に約100個全面に広がるように配置した。このようにして実施例1と同様に真空焼成を行なった。以上のようにして作製した試料の特性は1段だけで焼成した実施例1の結果とほとんど同じであり、積層体作製時の寸法誤差の範囲内であった。また、N i量を前述したと同様の方法で測定したところ約100～110の範囲にあった。この値は鞘1段だけで焼成した場合よりも高いものである。これは投入する窒素ガス中の酸素量が同じであったため、焼成する試料が多いほど1つ1つの試料が酸化される度合が低くなるためである。また鞘の上下の位置による影響や同じ鞘内でも位置による影響はほとんど認められなかった。大量試料の焼成において比較例として通常脱バインダ試料の焼成を行なった。しかしながら比較例の試料は本発明の製造方法により作製した試料と大きく異なる特性を示した。まず、静電容量を試料の上下位置の関係でみた場合、下の鞘ほど低い値を示した。また、同じ鞘の中でガスの流れる方向で特性をみた場合、ガスの吹き出し位置に近い程静電容量が高く、出口に近い程低くなる傾向にあった。そして極端な場合容量がほとんど得られなかった。得られなかつた試料の断面を研磨し、光学顕微鏡で観察したところ、内部電極層がほとんど消失していた。一方、VSM装置によりN i量を測定したところ切断後のN i量を100としたときの相対量として約50～110の間にばらついていた。この約50という値は本実施例で用いた脱バインダ工程後のN i量に相当するものである。言い替えれば比較例の場合、還元ガス

を電気炉内に投入して焼成したにもかかわらず試料位置によってはその還元ガスがまったく作用していないことを示すものである。そして、同じ鞘内でみた場合、最初に還元ガスを受ける部分で大部分が消費され、出口に近い所の試料に対しては充分に供給されていないことがわかる。以上のような結果は電気炉内の雰囲気のばらつきを示すものであり、焼成前に電極を酸化させていないことが非常に重要であるといえる。

【0021】以上の結果より、本発明の実施例に示した脱バインダ方法により雰囲気コントロールする必要もなく大量の試料を特性のばらつき少なく製造することが可能となる。そして、本発明の方法は、焼成試料が多くなるほどその効果を十分に發揮するものである。

【0022】なお、材料面からみた場合、まず誘電体材料組成は本発明の実施例に示したものに限るものではなく、耐還元性を有するものであればよい。またグリーンシート作製時の有機成分についても本実施例に示したものに限るものではない。ただし、有機成分の種類により炭素成分除去のための脱バインダ条件が異なってくるため、使用する有機成分により最適な条件を選択してやる必要がある。水蒸気10から70v o 1%、水素0.1から5v o 1%を含む不活性ガス中、400から700°Cの温度で、Ni電極が酸化されずに残存カーボン量の

低減がみられた。

【0023】また、プロセス面からみた場合、焼結工程においては本実施例では窒素ガスとグリーンガスの一定混合ガスを用いたが、混合比はこれに限るものではない。

【0024】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は誘電体セラミック層と卑金属内部電極層が焼結しない温度と酸化しない雰囲気で脱バインダした後、焼結工程を容易に行なうことが可能である。そして焼結工程において厳密に、雰囲気をコントロールする方法と比較して、電気炉内の位置による雰囲気のばらつきがないため、試料を一度に大量焼成することが可能である。以上の点から本発明は工業上極めて有効な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の未焼結積層体の断面図

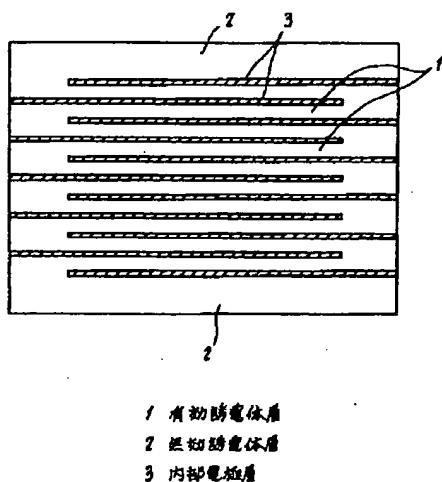
【図2】脱バインダ工程の温度プロファイルを示す図

【図3】焼結工程の温度プロファイルを示す図

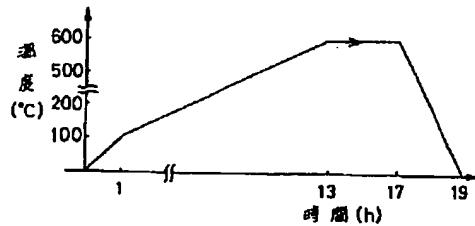
【符号の説明】

- 1 誘電体層（無効層）
- 2 強効誘電体層
- 3 内部電極層

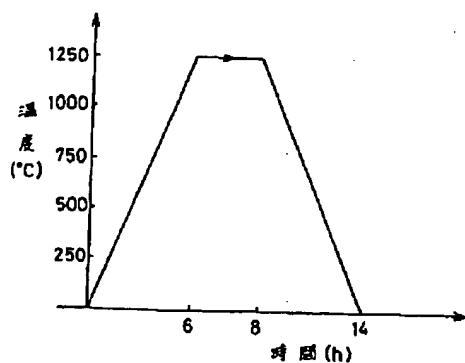
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 鎌田 雄樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内